

ガスクロマトグラフによる密閉空間内における成分測定方法 Measuring Intensity of Odor Component in Closed Space by Gas Chromatography

川田 吉弘, 大川 翔太郎, 清水 洋隆
Yoshihiro Kawada, Syoutarou Okawa and Hirotaka Shimizu

1. はじめに

食品や衣服, 室内や車内の異臭クレームに対応するためにも, 生産現場における異臭評価技術の検討は行われている。我々の研究室においても, 空気清浄機における臭気成分低減の研究を実施する上で, 安全かつ正確に臭気を評価する方法の構築が必要となった。

臭気について, 数値化する装置は多数存在する。価格的に数百円のセンサから, 数十万円の測定器, さらに臭気を発生する物質を含め低濃度の物質を高感度に分析できる GC-MS など幅広い^[1-3]。臭気評価には人の嗅覚に頼った試験も未だ実施されている。GC-MS (ガスクロマトグラフ(GC)-質量分析計(MS)) に人の嗅覚を組み合わせることができる装置も市販されている^[4]。ただし人の嗅覚は, その人の体調の影響を受け, また同じにおいを嗅ぎ続けることで鈍感になる。そのため再現性や, そのにおいの強度を数値化することに難しさがある。

臭気を発生する物質の濃度を測定することは, より正確な数値を得るための手段であるが, 低分子量の物質ではアンモニア, 分子量が比較的大きなベンゼン環を持つ芳香族炭化水素など物質は多岐にわたる。においの種類は, 物質の構成元素や官能基によるが, 比較的低濃度からにおいを発生するものが多い。ガス状で拡散し, 人の粘膜に溶けて嗅覚を刺激することから気中で飛散する物質, かつ水溶性である物質がこれに該当する^[2]。

本研究では, 実験を行う上で学生が不快な思いをしないよう, 悪臭ではないにおい, かつ一般的なにおいとして, β フェニルエチルアルコールに着目した^[5-7]。また学生が主体的に実験を行えるよう, GC-MS ほど複雑な測定手順を踏まない方法を考えた。 β フェニルエチルアルコールに対し, ガスクロマトグラフを使用し高感度に測定できる方法, さらに文献値である保持指標を使った定性分析手法を, 本報に研究資料としてまとめる。

2. 実験装置および方法

2.1. 対象臭液と飛散方法

実験装置概略図を図 1 に示す。1 辺 500mm (厚さ 5mm のため, 内寸法 49mm) のアクリル箱の中部に, ファンと

金属電極を組み合わせた空気清浄機を配置した。通過流速は 3m/s とし, 電気集塵方式の空気清浄機は作動させず, ファンのみ稼働させて, 箱の中の大気を攪拌した。試料として基準臭液を用いた。基準臭液の外観および β フェニルエチルアルコールの構造式を図 2 に示す。この基準臭液は, 臭気の官能試験に参加する嗅覚正常者を選定するために用いられ, におい紙といわれる特殊な紙に取り, 臭いをかがせて使用する。 β -フェニルエチルアルコールはバラに多く含まれる花の香りの主成分である。試料は, ある程度の時間, 安定して揮発するよう, 濃度 10-3.0 (0.1%, 流動パラフィンで希釈) の基準臭液を, 常温で揮発させた。基準臭液 0.3g をのせた樹脂製蒸発皿をアクリル箱床面に配置し, ファンを稼働させた 45 分後にアクリル箱内の大気をサンプリングした。

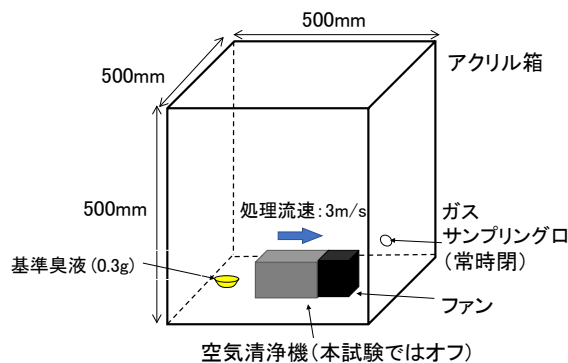


図 1 試験装置概略図

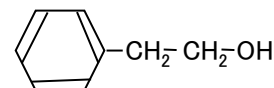


図 2 試料外観, β フェニルエチルアルコール構造式

2.2. ガスクロマトグラフ

ガスクロマトグラフは, 多成分含まれるガスをカラムに通し, カラム内で吸着脱離を繰り返しつつガス成分を通過する時間毎に分離する装置である。そのため, 条件 (ガス温度, キャリアガス流量, カラムの種類等) 対

し、固有の時間において、カラムを通過する物質は排出される。投入から排出されるまでの時間は保持時間（リテンションタイム）と言われる。また炭化水素のうちアルカンについては、どのような装置においても、炭素数の増加に対し、カラムが一定昇温をする条件においては比例、恒温条件においては指数関数的な保持時間となることが知られている。これらを”ものさし”として、ある物質の保持時間を規格化した値は保持指標（リテンションインデックス）と言われ、文献やカタログにデータとして記載されている。

ガスクロマトグラフ（島津製作所製 GC-2014）、キャリアガスについては純窒素(G3)、検出器については炭化水素の検出に優れる FID（水素炎イオン化型検出器、280℃に設定）を用いた。結果として得られるクロマトグラムの縦軸については、検出器の出力電圧[mV]となる。カラムについては、キャピラリーカラム(膜厚 0.25 μm, 内径 0.25mm, 長さ 30m)を用い、対象となる物質と同様にフェニル基を持つ微極性カラム(Phenomenex 社製 DB-5 5% - フェニル-95%-ジメチルポリシロキサン)を選定した。

保持指標から保持時間を算出するために、ものさしとなる保持時間の測定には、直鎖の飽和炭化水素の混合液、炭化水素混合試料(GLサイエンス製 Cat.No.1021-58321, 0.6 μL 液体をシリンジで注入)を用いた。ヘキサシ（炭素数 c=6）を溶媒として、c=9（ノナン）から c=40（テトラコンタン）までを含む。また c=10（デカン）、c=20（エイコサン）等は他成分より高い濃度となっている。

カラムオープンとは恒温条件、及び昇温条件とした。

恒温条件においては、気化室温度 250℃、カラム温度 150℃とし、試料導入法としてスプリット分析（スプリット比：80）とした。試料の大部分を排出して、一部分だけカラムに導入する一般的な方法である。キャリアガスについては線速度 15cm/min とした。

昇温条件については、45℃から 240℃まで、昇温速度 10℃/min とし、サンプル時間 1 分間のスプリットレス分析とした。スプリットレス分析については、一定時間（本実験では、サンプリング時間の 1 分間）、バントを閉じ、その間に気化室（設定温度 280℃）で気化したガスは、カラム入口付近（初期温度 45℃）で濃縮される。スプリット分析に比べ、スプリットレス分析は低濃度試料に用いられる方法であるが、カラムオープンとは昇温条件でなければ使用できない。キャリアガスについては、線速度 20cm/min とした。

2.3. サンプリング方法

2.3.1. ヘッドスペースにおけるサンプリング

ヘッドスペースサンプリング時の器具外観を図 3 に示す。周囲温度は室温とし、10mL バイアル瓶に β-フェニルエチルアルコールを含む基準臭液を数 mL 入れ、試料上部の気体をガスタイトシリンジで 1mL サンプリングした。シリンジの針はセプタムを通すことから、バイアル瓶を開けることなくサンプリングできる。この方法では、高濃度、かつ実状に近い揮発した物質を測定できる。

2.3.2. 吸着剤を用いたサンプリング

アクリル箱内のガスサンプリングする際に、目的成分を熱により脱着することができる吸着・脱離剤（信和化工社製 Needlex, 有機溶剤用、以降、吸着剤と称す）を用いた。ルーアロック式横穴針（内径:0.5mm, 外径:0.7mm, 長さ:85mm）の内部に、揮発性有機化合物吸着材が固定された構造である。使用前には、ガスクロマトグラフの注入口を使って、吸着剤を 100kPa で 1 分間前処理を行い、吸着ガスを脱離させた。ガス採取器と吸着剤を接続し、試験環境下で 100mL のサンプリングを行った（図 4 参照）。その後、窒素 1mL を充填したシリンジに吸着剤を付け替え、ガスクロマトグラフ注入口で 8 秒加熱し吸着剤から脱離をさせた。シリンジ内の窒素ガス 1mL を使ってガスクロマトグラフに注入した（図 5 参照）。この一連の操作により、大気中の濃度から約 100 倍の濃縮を可能とした。

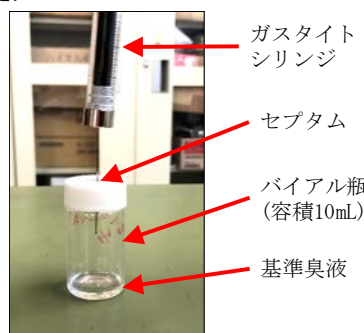


図 3 ヘッドスペースにおけるサンプリング

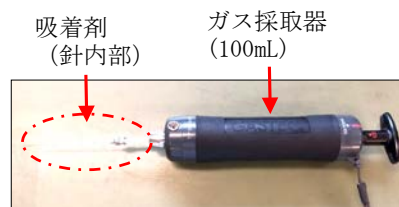


図 4 ガス採取器と吸着剤の外観



(ガスクロマトグラフ上面)

図 5 ガスクロマトグラフへの注入

3. 保持指標から保持時間の算出法

文献から得た保持指標を表 1 に示す^[8]。β-フェニルエチルアルコールは、Undecan (C=12) と Dodecane (C=11) の間となる。そこで β フェニルエチルアルコールの保持時間の算出については、次の式を用いた^[9]。

式(1)は恒温条件であり, 式(2)は昇温条件である.

$$RI = 100 \times N + 100 \times \frac{\log_{10} T_x - \log_{10} T_{11}}{\log_{10} T_{12} - \log_{10} T_{11}} \quad \text{式(1)}$$

$$RI = 100 \times N + 100 \times \frac{T_x - T_{11}}{T_{12} - T_{11}} \quad \text{式(2)}$$

ここで, Undecane の保持時間を $T_{11}[\text{min}]$, Dodecane の保持時間を $T_{12}[\text{min}]$, $N=11$ とし, $T_x[\text{min}]$ が目的 (ここでは β -フェニルエチルアルコール) の保持時間, RI は目的の物質の保持指標 (ここでは, 1114.9)である.

表 1 各物質における保持指標

物質名称		炭素数	保持指標
英語表記	日本語表記		
Hexane	ヘキサン	6	600
Nonane	ノナン	9	900
Decane	デカン	10	1000
Undecane	ウンデカン	11	1100
Dodecan	ドデカン	12	1200
Tridecane	トリデカン	13	1300
Tetradecane	テトラデカン	14	1400
Phenethyl Alcohol	β フェニルエチルアルコール	-	1114.9

4. 実験結果および考察

4.1. 恒温条件による評価

炭化水素混合試料を恒温条件で評価した際のクロマトグラムを図 6 に示す. 溶媒である Hexane (C=6)のピークが保持時間 4min 付近に大きく出る. そのあと, Nonane (C=9)から順にピークとして表れる. Undecane (C=11)の保持時間は 5.3 min, Dodecane (C=12)の保持時間は 6.3 min であった. 式(1)より算出した, β フェニルエチルアルコールの保持時間 T_x は 5.4min となった.

バイアル瓶内で揮発充満した試料から, ヘッドスペースによるサンプリングを行い, ガスクロマトグラフのカラムは恒温条件として測定を実施した. クロマトグラムを図 7 に示す. 予測された保持時間 5.4 min に対し, 5.6 min においてピークが生じた. 前後に大きなピークが存在しないことから, このピークが β フェニルエチルアルコールのピークであると考えられる. 検出器からの出力電圧が低いことから, 5.4min から $\pm 1\text{min}$ 程度離れた場所に, 他の物質のピークも現れたものと考えられる.

4.2. 昇温条件による評価

炭化水素混合試料を昇温条件で評価したクロマトグラムを図 8 に示す. Undecane (C=11)の保持時間は 9.91 min, Dodecane (C=12)の保持時間は 11.45 min であった. この値を式(2)に代入すると, β フェニルエチルアルコールのピークは 10.14min に現れると予測される.

バイアル瓶内で揮発充満した試料から, ヘッドスペースによるサンプリングを行い, ガスクロマトグラフにより恒温条件で測定した. クロマトグラムを図 9 に示す.

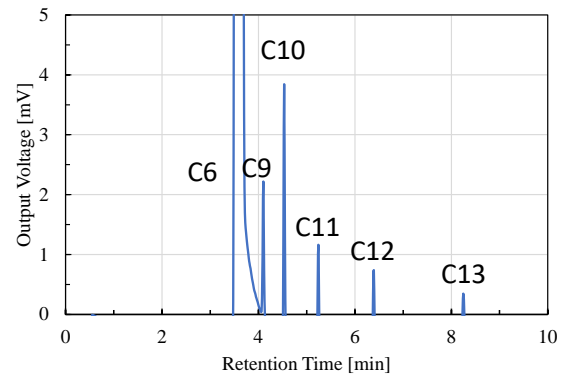


図 6 混合炭化水素試料に対する恒温条件におけるクロマトグラム

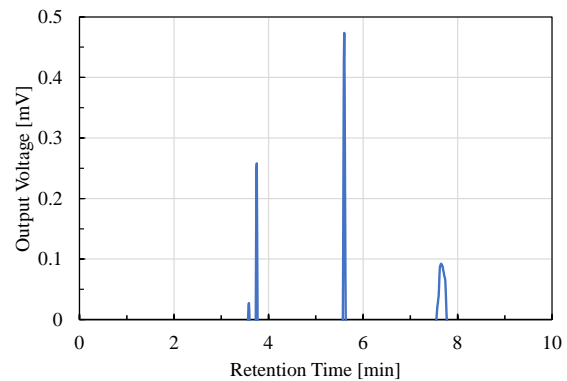


図 7 ヘッドスペースサンプリングに対する恒温条件におけるクロマトグラム

予測された保持時間 10.14 min に対し, 10.25 min においてピークが現れた. 10.25min の前後にピークは存在しないことから, このピークが β フェニルエチルアルコールであると考えられる. また図 6 と比較しても, 高い検出感度を得られたことは, スプリットレス分析による効果と考えられる.

アクリル箱内の大気をガスタイトシリンジで 1mL サンプリングし, 昇温条件で評価したクロマトグラムを図 10 に示す. 吸着材を使用していない. そのため, スプリットレス分析を行ったにもかかわらず, 10.25min 付近にピークは得られなかった. 直近の 10.00min にピークが生じているが, ヘッドスペース分析の結果から考えても, このピークは β フェニルエチルアルコールを示したピークではないと考えられる.

アクリル箱内の大気を, 吸着剤を用いてサンプリングした結果を図 11 に示す. ヘッドスペース分析と同じ保持時間である 10.25min において, 他ピークと比較しても明らかに高いピークが得られた. この結果により, アクリル箱内に揮発した, 低濃度の β フェニルエチルアルコールも評価することができることが示された.

濃度として評価する場合は, 濃度が分かる試料を準備する必要があるが, 現在はそこまで至っていない. 例えば, 濃度の分かる β フェニルエチルアルコール試薬をヘキサンに溶かし, その溶液をガスクロマトグラフに添加することで, 検量線をひくことができる. ピークに生じる面積から濃度に換算することも可能となる.

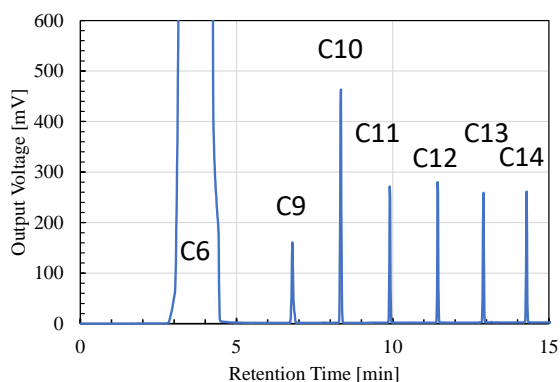


図 8 混合炭化水素試料に対する昇温条件におけるクロマトグラム

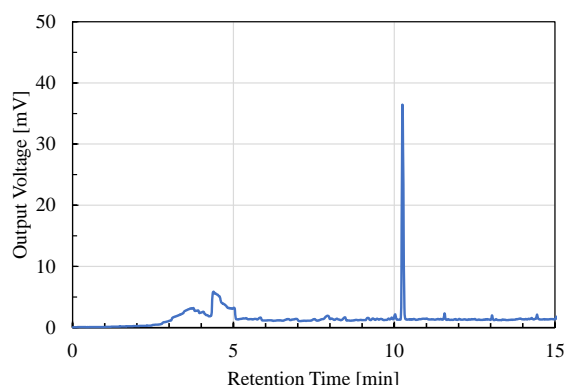


図 9 ヘッドスペースサンプリングにおける昇温条件におけるクロマトグラム

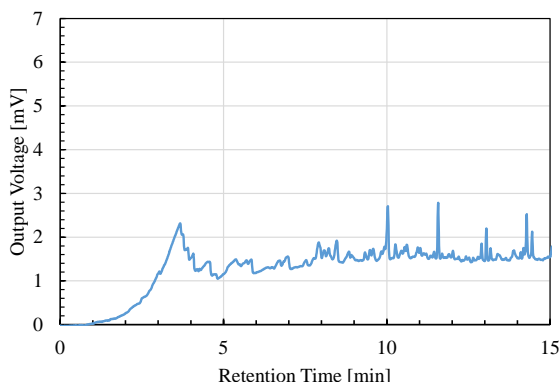


図 10 アクリル箱内大気の高クロマトグラム (吸着剤を使用せず、直接シリンジでサンプリング)

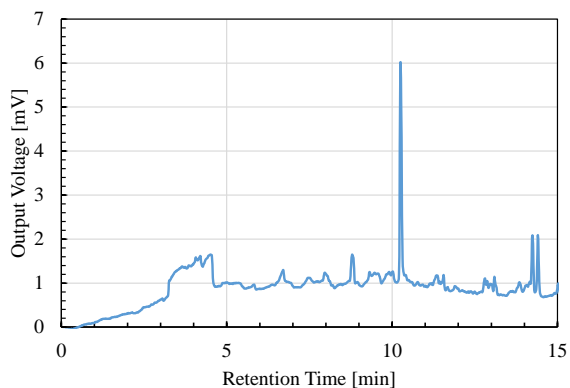


図 11 アクリル箱内大気の高クロマトグラム (吸着剤を使用して、サンプリング)

5. おわりに

今回の方法により、 β フェニルエチルアルコールを測定でき、濃度の増減について評価が可能となった。ただし濃度を値として評価するために、濃度の分かる試料を測定から検量線を求めることなど、今後検討を進める。

Keywords: Gas Chromatograph, Odor, Splitless Injection, Electrostatic Precipitator, Qualitative Analysis, Retention Index

参考文献

- [1] エレセラ出版委員会編, セラミックセンサ, 学術社, pp.17-25(1980)
- [2] 矢内雅人編, においの分析・評価と最新脱臭/消臭技術実務集, 技術情報協会, 東京, pp.3-15 (2008)
- [3] 環境省環境管理局, 臭気指数ガイドライン, P.11, 平成 13 年 3 月(2001)
- [4] 中川勝博, 田中幸樹, 宮川治彦, GC-MS を用いた異臭分析について, におい・かおり環境学会誌, Vol.44, No.1, pp.28-37(2013)
- [5] 大川翔太郎, 川田吉弘, 清水洋隆, コロナ放電によるガス状物質の除去に関する研究, PTU フォーラム 2018
- [6] 大川翔太郎, 川田吉弘, 清水洋隆, 正コロナ放電による気中香り成分の除去に関する研究, 2018 年度静電気学会春期講演会論文集, pp.65-68(2019)
- [7] 川田吉弘, 大川翔太郎, 清水洋隆, 成形炭素電極を用いた正コロナ放電によるにおい物質低減に関する研究, 静電気学会講演論文集 2019 (第 43 回静電気学会全国大会), pp.145-148 (2019)
- [8] V.I.Baushok, P.J.Linstrom, I.G.Zenkevich, Retention Indices for Frequently Reported Compounds of Plant Essential Oils, J.Phys.Chem.Ref. Data, Vol.40, 043101 (2011)
- [9] 榎日本分析化学会ガスクロマトグラフィー研究懇談会編 “キャピラリーガスクロマトグラフィー” 朝倉書店, pp.54-57 (1997)

(原稿受付 2019/10/26, 受理 2017/12/12)

*川田 吉弘, 博士 (工学)
職業能力開発総合大学校, 〒187-0035 東京都小平市小川西町 2-32-1 email:kawada@uitech.ac.jp
Yoshihiro Kawada, Polytechnic University, 2-32-1 Ogawa-Nishimachi, Kodaira, Tokyo 187-0035

*大川 翔太郎,
広島職業能力開発促進センター,
〒730-0825 広島県広島市中区光南 5-2-65
Syoutarou Ookawa, Hiroshima Polytechnic Center,
5-2-65 Konan, Naka-ku, Hiroshima, 730-0825

*清水 洋隆, 博士 (工学)
職業能力開発総合大学校, 〒187-0035 東京都小平市小川西町 2-32-1 email:shimizu@uitech.ac.jp
Hiroataka Shimizu, Polytechnic University, 2-32-1 Ogawa-Nishimachi, Kodaira, Tokyo 187-0035